

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-239830
 (43)Date of publication of application : 05.09.2000

(51)Int.CI. C23C 14/22
 C23C 14/08
 G02B 1/11

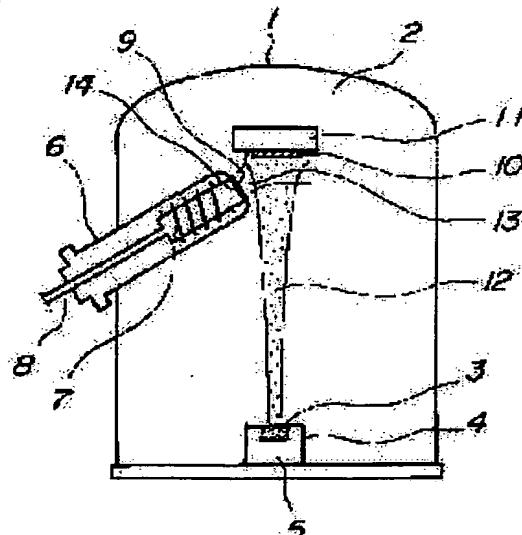
(21)Application number : 11-038608 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
 TECHNOL
 TOPPAN PRINTING CO LTD
 NOZOE SHOICHI
 (22)Date of filing : 17.02.1999 (72)Inventor : NOZOE SHOICHI
 YAMADA YASUYOSHI
 UYAMA HARUO

(54) FORMATION OF OXIDE OPTICAL THIN FILM AND FORMING DEVICE OF OXIDE OPTICAL THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device capable of forming an oxide optical thin film having excellent optical characteristics without forcedly heating the object to be film-formed such as a substrate.

SOLUTION: In a forming device of an oxide optical thin film provided with a 1st vacuum tank generating oxygen plasma by high-frequency discharge and a 2nd vacuum tank connected with the 1st vacuum tank and which inside under a vacuum higher than the case of the 1st vacuum tank is set with the object to be film-formed and an evaporating source 3 evaporating evaporating particles 12 onto the object 10 to be film-formed by electron beams, the 1st vacuum tank is set with a dielectric board 1 provided with an orifice 14 of ≤ 0.3 mm diameter, the oxygen plasma 13 is applied on the object to be film-formed as a plasma flow dominant over the oxygen radical by interposing the orifice, and the evaporating particles are passed through the plasma flow, and they are mixed to execute film formation.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3128554
[Date of registration] 17.11.2000
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-239830
(P2000-239830A)

(43) 公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl.
C 23 C 14/22
14/08
G 02 B 11/11

識別記号

F I
C 2 3 C 14/22
14/08
G 0 2 B 1/10

テマコト[®](参考)
2K009
4K029

審査請求 有 請求項の数 4 OL (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-38608

(22)出願日 平成11年2月17日(1999.2.17)

(71)出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 100062225
弁理士 秋元 輝雄 (外1名)

(71)出願人 000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号

(71)出願人 598118271
野副 尚一
茨城県つくば市東一丁目1番 通商産業省
工業技術院物質工学工業技術研究所内

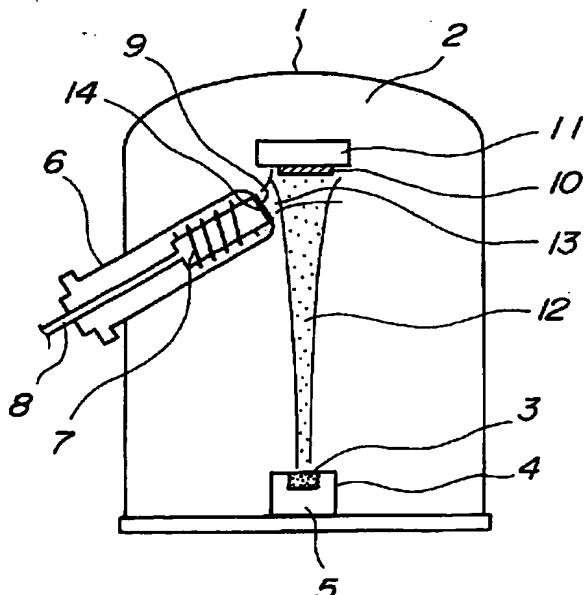
最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 酸化物光学薄膜の形成方法及び酸化物光学薄膜の形成装置

(57)【要約】

【課題】 基板などの被成膜物を強制加熱せずに、優れた光学特性を有する酸化物光学薄膜の成膜が可能な装置を提供すること。

【解決手段】 高周波放電により酸素プラズマを生成する第1真空槽と、この第1真空槽が連結されて、第1真空槽より高真空の内部に被成膜物と、電子ビームにより蒸発粒子を前記被成膜物上へ蒸発させる蒸発源とを設置した第2真空槽とを備えた酸化物光学薄膜の形成装置において、前記第1真空槽に径0.3mm以下のオリフィスを設けた誘電体板を設置し、前記酸素プラズマを前記オリフィスを介することで酸素ラジカルに支配的なプラズマ流として前記被成膜物上に照射し、前記蒸発粒子をこのプラズマ流を通過・混合させて成膜を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素を流すことで所定の圧力に設定して高周波放電により酸素プラズマを生成する第1真空槽と、この第1真空槽が連結されるとともに、第1真空槽より高真空に設定された内部に被成膜物と、電子ビームにより蒸発粒子を前記被成膜物上へ蒸発させる蒸発源とが設置された第2真空槽とを備えた酸化物光学薄膜の形成装置において、前記第1真空槽に径0.3mm以下のオリフィスを設けた誘電体板を設置し、前記第1真空槽中で高周波放電により生成した酸素プラズマを前記オリフィスを介することで酸素ラジカルに支配的なプラズマ流として前記第2真空槽中の被成膜物上に照射し、前記蒸発粒子をこのプラズマ流を通過・混合させて成膜を行うことを特徴とする酸化物光学薄膜の形成装置。

【請求項2】 前記第1真空槽及び誘電体板が窒化ホウ素、ホウ珪酸ガラス、石英、酸化アルミ、窒化アルミから選択される少なくとも1つのセラミックス材料で形成されていることを特徴とする請求項1記載の酸化物光学薄膜の形成装置。

【請求項3】 前記第2真空槽中の被成膜物上に照射される酸素ラジカル濃度が 10^{16} 個/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の酸化物光学薄膜の形成装置。

【請求項4】 請求項1から請求項3のいずれかに記載の酸化物光学薄膜の形成装置を用い、金属酸化物からなる蒸発材料を蒸発源とし、かつ強制加熱しない被成膜物上に成膜することを特徴とする酸化物光学薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高性能を有する酸化物光学薄膜の形成方法及び酸化物光学薄膜の形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 などの酸化物薄膜は光学薄膜として多層反射防止膜、反射増加膜、干渉フィルター膜などに利用されている。従来このような酸化物薄膜は反応蒸着法により作製されていた。この方法は、蒸着材料から抵抗加熱あるいは電子ビームにより蒸発させた蒸発粒子を酸素ガスと酸化反応を生じさせ 300°C 以上の高温基板上に成膜する方法である。

【0003】 近年、より高性能の酸化物光学薄膜を作製するために、蒸発粒子と酸素ガスとをプラズマ領域中で反応させ、成膜するプラズマアシスト蒸着法が提案された。この方法はプラズマの活性状態を利用し、より低基板温度での酸化反応の促進、基板との密着性の向上を計るものである。

【0004】 例えば高周波電圧を印可してグロー放電によりプラズマを発生させ、薄膜の基板への密着性や緻密

さを向上させるRFプラズマアシスト蒸着法、あるいは最近では熱電子を発生させやすいLaB₆（六化ホウ素ランタン）からなる陰極を含むプラズマガンからアーク放電を発生させ高密度のプラズマ流を形成し、蒸着材料を蒸発させ成膜させるアーク放電プラズマアシスト蒸着法（特開平9-71857号公報など）が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし上記に示したプラズマアシスト蒸着法では以下のようないくつかの問題点が挙げられる。

（1）プラズマ中のイオンなどの高エネルギー粒子の膜表面衝撃により光学薄膜の諸特性が劣化（表面粗さ増による透明性の減衰など）する。

（2）通常の真空蒸着法に比べ、高い真空度が得にくく、成膜される薄膜の膜密度が低くなる。

（3）酸化反応性、膜密度を向上させるために基板に 300°C 以上の高温を印加していた。

このため成膜対象（被成膜物）が耐熱性のある材料に限られていた。

【0006】 本発明の第1の目的は、被成膜物を強制加熱せずに、優れた光学特性を有する酸化物光学薄膜を形成することができる装置を提供することであり、本発明の第2の目的は、被成膜物を強制加熱せずに、優れた光学特性を有する酸化物光学薄膜を容易に形成する方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための請求項1の発明は、酸素を流すことで所定の圧力に設定して高周波放電により酸素プラズマを生成する第1真空槽と、この第1真空槽が連結されるとともに、第1真空槽より高真空に設定された内部に被成膜物と、電子ビームにより蒸発粒子を前記被成膜物上へ蒸発させる蒸発源とが設置された第2真空槽とを備えた酸化物光学薄膜の形成装置において、前記第1真空槽に径0.3mm以下のオリフィスを設けた誘電体板を設置し、前記第1真空槽中で高周波放電により生成した酸素プラズマを前記オリフィスを介することで酸素ラジカルに支配的なプラズマ流として前記第2真空槽中の被成膜物上に照射し、前記蒸発粒子をこのプラズマ流を通過・混合させて成膜を行うことを特徴とする酸化物光学薄膜の形成装置である。

【0008】 ラジカルを酸化反応活性種として成膜に利用している例は、近年よく認められる。代表的な例では、特開平8-60347号公報に代表されるラジカルビーム方式がある。しかしながら、この方式は高周波プラズマ源から基板（被成膜物）まで空間が直結している。そのため基板（被成膜物）にはラジカルだけでなくイオン、紫外線など成膜に関連しうる活性種が照射されるため、ラジカルの選択的な照射が妨げられる。

【0009】 本発明の第1の目的は、被成膜物を強制加熱せずに、優れた光学特性を有する酸化物光学薄膜を形成することができる装置を提供することであり、本発明の第2の目的は、被成膜物を強制加熱せずに、優れた光学特性を有する酸化物光学薄膜を容易に形成する方法を提供することである。

【0010】 ラジカルを酸化反応活性種として成膜に利用している例は、近年よく認められる。代表的な例では、特開平8-60347号公報に代表されるラジカルビーム方式がある。しかしながら、この方式は高周波プラズマ源から基板（被成膜物）まで空間が直結している。そのため基板（被成膜物）にはラジカルだけでなくイオン、紫外線など成膜に関連しうる活性種が照射されるため、ラジカルの選択的な照射が妨げられる。

【0009】本発明の酸化物光学薄膜の形成装置においては、高周波プラズマ源から被成膜物までの間に径0.3mm以下のオリフィスを設けた誘電体板を設置し、このオリフィスを介してラジカルを照射しているため、より選択的にラジカルを被成膜物に対して照射できる。

【0010】また、本発明の酸化物光学薄膜の形成装置においては、第1真空槽と第2真空槽が前記オリフィスを有する誘電体板を介在しており、成膜する槽内が高真空に保たれていることで、被成膜物近傍での水蒸気を始めとする残留ガスをできるだけ少なくし膜密度低下を抑制できる。

【0011】請求項2の発明は、請求項1記載の酸化物光学薄膜の形成装置において、前記第1真空槽及び誘電体板が窒化ホウ素、ホウ珪酸ガラス、石英、酸化アルミ、窒化アルミから選択される少なくとも1つのセラミックス材料で形成されていることを特徴とする。前記第1真空槽及び誘電体板をラジカルがトラップされにくい材質にすることで第1真空槽内でのラジカルの残留寿命を延ばし、第2真空槽へ高濃度のラジカルを供給できる。

【0012】請求項3の発明は、請求項1あるいは請求項2記載の酸化物光学薄膜の形成装置において、前記第2真空槽中の被成膜物上に照射される酸素ラジカル濃度が 10^{16} 個/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする。前記蒸発源からの蒸発粒子を、 10^{16} 個/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 以上の高濃度酸素ラジカルに支配的なプラズマ流と混合させることで、高活性な酸素ラジカルにより酸化反応を促進させ、またイオンなどの高エネルギー粒子による表面衝撃を極力抑制でき、高い光学特性を有する酸化物薄膜を作製できる。

【0013】請求項4の発明は、請求項1から請求項3のいずれかに記載の酸化物光学薄膜の形成装置を用い、金属酸化物からなる蒸発材料を蒸発源とし、かつ強制加熱しない被成膜物上に成膜することを特徴とする酸化物光学薄膜の形成方法である。

【0014】本発明で用いる被成膜物は、ガラス・ポリマーフィルムなどの材質やその形状にかかわらず使用でき、また被成膜物の種類で本発明の効果が損なわれるものではない。

【0015】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を図面を用いて詳細に説明する。図1は、本発明の酸化物光学薄膜の形成装置の一実施形態を説明するための概略説明図である。本発明における高屈折率酸化物光学薄膜の形成は、図1に示すような真空蒸着装置1を用いて行う。この真空蒸着装置1は、真空チャンバー2内に蒸発材料3を保持するつぼ4と蒸発材料3に照射して蒸発させる

電子銃5、真空チャンバー2の側壁からその内部へ挿入されたステンレス管6、そのステンレス管6の内部に設置された高周波印加コイル（以下RFコイルと称す）7の巻かれたセラミックス管8、そのセラミックス管8の先端部に設置されたオリフィス14のある誘電体セラミックス板9、成膜基板（被成膜物）10およびそれを保持する基板ホルダー11から構成されている。

【0016】上記真空蒸着装置1を用いて、酸化物光学薄膜を形成する際は、まず真空中 4×10^{-3} Pa以下とした真空チャンバー2（第2真空槽）内の下部に設置されているつぼ4内部に保持された金属酸化物からなる蒸発材料3を蒸発源とし、その蒸発材料3を電子銃5から照射される電子ビームで蒸発させる。一方、酸素ガスをセラミックス管8（第1真空槽）に導入し圧力を30Pa程度にする。RFコイル7から高周波出力を印可することにより酸素プラズマを発生させ、セラミックス管8の先端にある誘電体セラミックス板9のオリフィス14を介して酸素ラジカルに支配的な雰囲気を持つ酸素プラズマ流13を成膜基板（被成膜物）10に向かって照射する。この時、成膜基板（被成膜物）10のある真空槽2内の真空中は、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paであり、セラミックス管8内の真空中より著しく高くなっている。蒸発源から蒸発した蒸発粒子12がこの酸素プラズマ流13を通過・混合して、基板ホルダー11に保持された成膜基板（被成膜物）10上に薄膜が形成される。

【0017】

【実施例】次に本発明の実施例により、さらに具体的に説明する。まず図1に示した成膜基板（被成膜物）10としてガラス板を真空蒸着装置1の真空チャンバー2内上部の基板ホルダー11に設置した。次いでつぼ4に蒸発材料3を設置した。上記の成膜基板（被成膜物）10と蒸発源を用いて、以下の成膜条件で成膜した。

- (1) 電子ビーム出力：200～350W
- (2) RFコイル印加出力：450W
- (3) 蒸発材料3： TiO_x ($x = 0.3 \sim 2.0$)
- (4) 蒸発速度： 0.5 \AA/s
- (5) 反応系内圧力： 8×10^{-4} Pa以下

なお成膜基板（被成膜物）10は強制加熱しなかった。

【0018】上記の実施例で成膜した薄膜の屈折率及び40 吸收率は、反射率・透過率を測定した後、Swaneppoeの式（J. Phys. E, 16, 1214 (1983) 参照）を用いて算出した。各蒸発材料から作成された酸化チタン薄膜の屈折率と吸收率（%）（波長550nm）を表1に示す。

【0019】

【表1】

蒸着材料	屈折率	吸収率(%)
TiO _x 0.3 < x ≤ 1.0	2.4	0.50
TiO _x 1.0 < x ≤ 1.5	2.3	0.44
TiO _x 1.5 < x ≤ 1.7	2.3	0.52
TiO _x 1.7 < x ≤ 2.0	2.3	0.49

【0020】各蒸発材料から得られた酸化チタン薄膜はすべて透明であった。表1に示されるように成膜した酸化チタン薄膜は、波長550nmにおいて2.3以上の高い屈折率および0.52%以下の少ない吸収率を示し、優れた光学的特性を有していた。

【0021】また各蒸発材料から得られた酸化チタン薄膜について、雰囲気温度60°C、湿度90%の状況下における耐湿熱安定性試験を行った。これは上記条件下での薄膜の反射率のピーク波長変化を1000時間測定するものである。酸化チタン薄膜中の空孔に水分が吸着することで、屈折率が変化する。屈折率の変化は光学膜厚は屈折率に比例するため、光学膜厚をしめす反射率のピーク波長をシフトさせる。すなわちこの試験は酸化チタン薄膜の緻密さの目安となるものである。上記のピーク波長変化を測定した結果、全ての酸化チタン薄膜において5nm以下であり極めて緻密な膜であることが判った。

【0022】

【発明の効果】従来は高温の基板温度(被成膜物温度)でしか高屈折率酸化物薄膜が得られなかったが、本発明の酸化物光学薄膜の形成装置を用いると、被成膜物を強制加熱せずに従来から用いられている真空蒸着法あるいはプラズマアシスト蒸着法で得られる薄膜より優れた光学特性を有する酸化物光学薄膜の成膜が可能となる。こ*

10*のため、従来使用が困難とされていたプラスチック部品、精密部品などの被成膜物への高性能酸化物光学薄膜の成膜が可能となり、工業的な価値は多大である。

【0023】本発明の酸化物光学薄膜の形成方法により、被成膜物を強制加熱せずに優れた光学特性を有する酸化物光学薄膜を容易に形成できる。

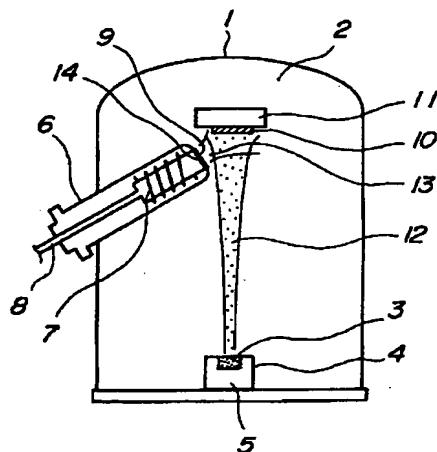
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の酸化物光学薄膜の形成装置の一実施形態を説明するための概略説明図である。

【符号の説明】

20	1 真空蒸着装置
	2 真空チャンバー
	3 蒸発材料
	4 るつぼ
	5 電子銃
	6 ステンレス管
	7 RFコイル
	8 セラミックス管
	9 誘電体セラミックス板
	10 成膜基板(被成膜物)
30	11 基板ホルダー
	12 蒸発粒子
	13 酸素プラズマ流
	14 オリフィス

【図1】



フロントページの続き

(74)上記2名の代理人 100062225

弁理士 秋元 輝雄

(72)発明者 野副 尚一

茨城県つくば市東一丁目1番 通商産業省
工業技術院物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 山田 泰美

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

(72)発明者 宇山 晴夫

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印
刷株式会社内

F ターム(参考) 2K009 AA02 BB02 BB11 CC03 DD03

4K029 AA09 BA48 CA00 DB05 DB11

DB21 JA01